

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241441

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C08F220/22

C08F 2/24

C08F 2/44

C08F220/36

C08F220/38

(21)Application number : 2001-038982

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.2001

(72)Inventor : OHARU KAZUYA
ISEMURA TSUGUHIDE
SUZUKI TOMOKO
SHINDO SANNASHI

(54) WATER-DISPERSIVE TYPE FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-dispersive type fluorine-containing copolymer composition excellent in emulsification stability of the composition and in permeation to fiber at processing of the fiber, especially capable of giving excellent oil repellency to cotton and cotton blend.

SOLUTION: This water-dispersive type copolymer composition comprises emulsifying and dispersing a copolymer composed of a polyfluoroalkyl group- containing polymerizable monomer (A) and a polymerizable monomer (B) not containing a fluorine atom in the presence of an emulsifier containing a fluorine- containing anion surfactant (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-241441
(P2002-241441A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 F 220/22		C 0 8 F 220/22	4 J 0 1 1
2/24		2/24	Z 4 J 1 0 0
2/44		2/44	B
220/36		220/36	
220/38		220/38	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-38982(P2001-38982)

(22) 出願日 平成13年2月15日 (2001. 2. 15)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 大春 一也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 伊勢村 次秀

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 鈴木 智子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水分散型含フッ素共重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】組成物の乳化安定性に優れ、繊維加工時の繊維への浸透性に優れ、特に綿および綿混紡に優れた撥油性を付与できる水分散型含フッ素共重合体組成物の提供。

【解決手段】ポリフルオロアルキル基含有重合性単量体 (A) とフッ素原子不含重合性単量体 (B) とからなる共重合体を、含フッ素アニオン界面活性剤 (C) を含む乳化剤の存在下で、乳化分散させてなる水分散型含フッ素共重合体組成物。

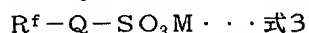
【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフルオロアルキル基含有重合性単量体(A)とフッ素原子不含重合性単量体(B)とからなる共重合体を、含フッ素アニオン界面活性剤(C)を含む乳化剤の存在下で、乳化分散させてなる水分散型含フッ素共重合体組成物。

【請求項2】前記共重合体が、前記乳化剤および含フッ素アミン化合物(D)の存在下で乳化重合して得られる共重合体である、請求項1に記載の水分散型含フッ素共重合体組成物。

【請求項3】前記乳化剤が、さらにノニオン界面活性剤を含む乳化剤である、請求項1または2に記載の水分散型含フッ素共重合体組成物。

【請求項4】前記含フッ素アニオン界面活性剤(C)が、下式2または下式3で表される化合物である、請求項1、2または3に記載の水分散型含フッ素共重合体組成物。



式中の記号は以下の意味を示す。

R^f : 炭素数2~20のポリフルオロアルキル基。

Q: 2価の有機基。

M: 水素原子または1価の陽イオン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水分散型含フッ素共重合体組成物に関する。詳しくは、組成物の乳化安定性に優れ、繊維加工時の浸透性に優れ、繊維(特に綿または綿混紡)に優れた撥油性を付与できる水分散型含フッ素共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフルオロアルキル基(以下、ポリフルオロアルキル基を R^f 基と記す。)を有する共重合体を有効成分とする撥水撥油剤を用いて繊維に撥水撥油性を付与することが行われている。特に耐摩擦堅牢性の向上のために、含フッ素カチオン界面活性剤を含んでなる乳化剤の存在下で乳化分散させてなるフッ素系撥水撥油剤(特開平10-8041号公報)は知られている。しかし、従来の方法には、高価な含フッ素界面活性剤を大量に使用する必要があるなどコスト面の問題がある上、含フッ素界面活性剤の乳化力が不十分であるために撥水撥油剤の乳化安定性に問題があった。

【0003】一方、繊維加工用の撥水撥油剤には、カーペットなどの一部の用途を除いて、繊維のゼータ電位または併用薬剤の観点から、ノニオン界面活性剤またはカチオン界面活性剤が広く採用されている。ところで、一般にカチオン界面活性剤とアニオン界面活性剤を併用すると、対イオン交換反応に基づく沈殿を生じて界面活性を失うことが知られている。したがって含フッ素アニオン界面活性剤は使用されていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】組成物の乳化安定性に優れ、かつ浸透性が良好な撥水撥油剤を提供するために鋭意検討したところ、少量の含フッ素アニオン界面活性剤の添加が極めて良好な結果を与えることを見出した。また、驚くべきことに含フッ素アニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤の併用により、かえって表面張力が低下して、乳化の状態がより安定になることを見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、組成物の乳化安定性に優れ、繊維加工時の浸透性に優れ、繊維織物(特に綿または綿混紡)に優れた撥油性を付与できる、水分散型含フッ素共重合体組成物を提供する。

【0006】すなわち本発明は、 R^f 基含有重合性単量体(A)とフッ素原子不含重合性単量体(B)とからなる共重合体を、含フッ素アニオン界面活性剤(C)を含む乳化剤の存在下で、乳化分散させてなる水分散型含フッ素共重合体組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】 R^f 基は、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基である。 R^f 基の炭素数は2~20が好ましく、特に4~16が好ましい。炭素数が2未満の場合には撥水性および撥油性が低下する傾向があり、20超の場合には共重合体が常温で固体となり、昇華性も大きく取扱いが困難になるおそれがある。

【0008】また R^f 基は、直鎖構造または分岐構造であるが、直鎖構造が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分が R^f 基の末端部分に存在し、かつ分岐部分が炭素数1~4程度の短鎖であるのが好ましい。

【0009】また R^f 基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。さらに、 R^f 基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。 R^f 基の末端部分の構造としては、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2Cl$ 等が挙げられ、 $-CF_2CF_3$ が好ましい。

【0010】 R^f 基中のフッ素原子数は、 $[(R^f \text{基中のフッ素原子数}) / (R^f \text{基と同一炭素数の対応するアルキル基に含まれる水素原子数})] \times 100 (\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。 R^f 基としては、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基、すなわちペルフルオロアルキル基(以下 R^f 基と記す。)が好ましい。さらに R^f 基は、直鎖構造の R^f 基、すなわち $F(CF_2)_i-$ (i は2~20の整数。)で表される基が好ましく、特に i が4~16の整数である基が好ましい。

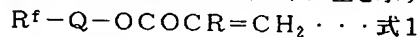
【0011】 R^f 基の具体例を以下に挙げる。なお以下

の例においては、同一分子式を有する構造の異なる基である、構造異性の基を含む。 $C_4F_9-[F(CF_2)_4-]$ 、 $(CF_3)_2CF CF_2-$ 、 $(CF_3)_3C-$ 等]、 $C_5F_{11}-[F(CF_2)_5-]$ 等]、 $C_6F_{13}-[F(CF_2)_6-]$ 等]、 $C_7F_{15}-[F(CF_2)_7-]$ 等]、 $C_8F_{17}-[F(CF_2)_8-]$ 等]、 $C_9F_{19}-[F(CF_2)_9-]$ 等]、 $C_{10}F_{21}-[F(CF_2)_{10}-]$ 等]、 $C_{12}F_{25}-[F(CF_2)_{12}-]$ 等]、 $C_{14}F_{29}-[F(CF_2)_{14}-]$ 等]、 $C_{16}F_{33}-[F(CF_2)_{16}-]$ 等]、 $H(CF_2)_t-$ 、 $Cl(CF_2)_t-$ (t は2~20の整数。)、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_j-$ (j は1~17の整数。)等。

【0012】 R^f 基が、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入された基である場合の具体例を以下に挙げる。ただし、 r は1~5の整数、 z は1~6の整数、 w は1~9の整数である。 $F(CF_2)_5OCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_rCF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_zCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_zCF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2CF_2O)_zCF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2-$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)-$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)-$ 等。

【0013】単量体(A)としては、 R^f 基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。 R^f 基を有する(メタ)アクリレートとは、 R^f 基が(メタ)アクリル酸エステルのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。

【0014】 R^f 基を有する(メタ)アクリレートとしては、下式1で表される化合物が好ましい。ただし、式1において R^f は R^f 基、 Q は単結合または2価の有機基、 R は水素原子またはメチル基を示す。



式1における R^f としては、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子を含まない R^f 基が好ましく、特に R^f 基が好ましく、とりわけ直鎖構造の R^f 基が好ましい。

【0015】式1における Q としては、 $-(CH_2)_{p+q}-$ 、 $-(CH_2)_pO(CH_2)_q-$ 、 $-CF=CH(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_pCONH(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pOCONH(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pSO_2NR^2(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pNHCONH(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pCH(OH)(CH_2)_q-$ 等が好ましい。ただし、 R^2 は水素原子またはアルキル基を示す。また、 p および q はそれぞれ0以上の整数を示し、 $p+q$ は1~22の整数である。これらのうち、 $-(CH_2)_{p+q}-$ 、 $-(CH_2)_pCONH(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pSO_2NR^2(CH_2)_q-$ であり、かつ、 q が2以上の整数であって、 $p+q$ が2~6である場合が好ましい。特に、 $p+q$ が2~6である場合の $-(CH_2)_{p+q}-$ 、すなわち、ジメチレン基、トリメチレン

基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基が好ましい。また、 Q と結合する R^f の炭素原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。

【0016】 R^f 基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、 R は水素原子またはメチル基を示す。 $F(CF_2)_5CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_6CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_8CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_{10}CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_{10}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_{12}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_{14}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_{16}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8(CH_2)_4OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8CONHC_2H_5CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_5(CH_2)_3OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH(OCOCH_3)OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_7CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_9CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_9CONHC_2H_5CH_2OCOCR=CH_2$ 。

【0017】単量体(A)は、 R^f 基を有する重合性単量体の2種以上を用いてもよい。 R^f 基を有する(メタ)アクリレートが2種以上である場合には、炭素数の異なる R^f 基を有する(メタ)アクリレートであるのが好ましい。

【0018】フッ素原子不含重合性単量体(B)としては、下記単量体(b^1)および/または下記単量体(b^2)を必須とするのが好ましい。特に、単量体(B)としては、単量体(b^1)および単量体(b^2)の両方を必須とする場合、または、単量体(b^2)のみを必須とする場合が好ましい。

【0019】単量体(b^1): アルキル基部分の炭素数が1~20である(メタ)アクリル酸アルキルエステル。

単量体(b^2): オレフィン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、カルボン酸ビニル、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、(置換アルキル)ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ジエン、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、置換アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、水酸基末端ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、アルコキシ基末端ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、ポリシロキサン基含有(メタ)アクリレート、トリアルシランエーテル、アリルグリシジルエーテル、カルボン酸アリル、N-ビニルカルバゾール、N-メチルマレイミド、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステ

ル、マレイン酸ジアルキルエステルおよびブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上の重合性単量体。

【0020】単量体(b¹)において、アルキル基部分は直鎖構造、分岐構造または環構造のいずれであってもよく、環構造を部分的に有する構造であってもよい。単量体(b¹)は2種以上を用いてもよく、2種以上である場合には、アルキル基部分の炭素数または構造が異なる2種以上からなっているもよい。

【0021】単量体(b¹)は、アルキル基部分の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。特に、メチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートまたは2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0022】単量体(b²)としては、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、クロロアルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、メチルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、ポリシロキサンを有する(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0023】ここで、ブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとは、ブロックされたイソシアネート基を1個以上有する(メタ)アクリレートであり、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートのイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造の化合物が好ましい。

【0024】イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートとしては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、または、イソシアネート基と結合しうる官能基を有する(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとを1個以上のイソシアネート基が残る割合で反応させて得られる反応生成物が好ましい。

【0025】イソシアネート基と結合しうる官能基を有する(メタ)アクリレートとしては、水酸基を有する(メタ)アクリレートが好ましく、特に(メタ)アクリ

ル酸と多価アルコールとのモノまたはジエステルが好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン-アルキレンオキシド付加物、ペンタエリスリトールなどが好ましい。

【0026】ポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート類、ヘキサメレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類、環状脂肪族イソシアネート類、または、それらのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体などの変性体が好ましい。特に、脂肪族イソシアネート類、環状脂肪族イソシアネート類、または、それらのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体が好ましい。

【0027】イソシアネート基のブロック化剤としては、アルキルケトオキシム類、フェノール類、アルコール類、 β -ジケトン類、ラクタム類が好ましく、メチルエチルケトオキシム、 ϵ -カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、 α -ブチルアルコール、マレイン酸イミド等が特に好ましい。とりわけ、メチルエチルケトオキシム等のアルキルケトオキシム類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類など、解離温度が120~180℃の化合物からなるブロック化剤が好ましい。

【0028】ブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレートの具体例としては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートのイソシアネート基を ϵ -カプロラクタムでブロックした化合物、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、ノルボルネンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの1:1(モル比)反応物をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物等が挙げられる。単量体(b²)は2種以上を用いてもよい。

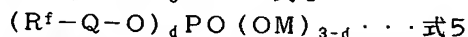
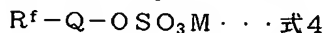
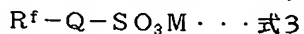
【0029】本発明における共重合体には、上記以外の他の単量体に基づく重合単位を含んでいてもよい。他の単量体としては、公知または周知の重合性単量体が挙げられ、重合性不飽和基を1個または2個有する重合性単

量体が好ましい。

【0030】本発明における共重合体は、単量体(A)と単量体(B)とを、含フッ素アニオン界面活性剤(C)を含む乳化剤の存在下で乳化重合して得られる。

【0031】界面活性剤(C)としては、下式2〜5で表される化合物(以下、式2で表される化合物を「化合物2」と記す。他の化合物も同様に記す。)が好ましい。ただし、式2〜5において R^f およびQは前記と同じ意味を示し、Mは水素原子または一価の陽イオンを示し、dは1または2を示す。

【0032】



化合物2の具体例としては、下記化合物が挙げられる。 $C_7F_{15}COOH$ 、 $C_7F_{15}COONH_4$ 、 $C_9F_{19}COOH$ 、 $C_9F_{19}COONH_4$ 、 $C_8F_{17}CH_2COOH$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2COOH$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2COOH$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OCH_2CH_2COOH$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCH_2CH_2COOH$ 等。

【0033】化合物3の具体例としては、 $C_8F_{17}SO_3Na$ 、 $C_8F_{17}SO_3H$ 、 $C_8F_{17}SO_3NH_4$ 等が挙げられる。化合物4の具体例としては、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OSO_3H$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OSO_3Na$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OSO_3Na$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OSO_3H$ 等が挙げられる。

【0034】化合物5の具体例としては、下記化合物が挙げられる。 $C_8F_{17}CH_2CH_2OPO(OH)_2$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OPO(OH)_2$ 、 $(C_8F_{17}CH_2CH_2O)_2PO(OH)$ 、 $(C_{10}F_{21}CH_2CH_2O)_2PO(OH)$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OPO[ONH_2(CH_2CH_2OH)_2]_2$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OPO[ONH_2(CH_2CH_2OH)_2]_2$ 、 $(C_8F_{17}CH_2CH_2O)_2PO[ONH_2(CH_2CH_2OH)_2]$ 、 $(C_{10}F_{21}CH_2CH_2O)_2PO[ONH_2(CH_2CH_2OH)_2]$ 等。

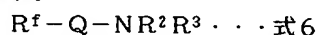
【0035】界面活性剤(C)は、2種以上の混合物からなってもよい。界面活性剤(C)としては、化合物2または化合物4が特に好ましく、とりわけ $C_8F_{17}(CH_2)_2OSO_3H$ 、 $C_7F_{15}COOH$ が好ましい。

【0036】界面活性剤(C)の割合は、乳化剤の全量において0.01〜20質量%が好ましい。界面活性剤(C)の量が少なすぎると浸透性に優れず、また綿等の繊維織物へ付与できる撥油性が乏しくなり、多すぎると組成物中のエマルジョンの安定性が低下するおそれがある。

【0037】本発明における共重合体は、前記乳化剤とともに含フッ素アミン化合物(D)の存在下で乳化重合

して得られる共重合体であるのが好ましい。

【0038】含フッ素アミン化合物(D)は、下式6で表される化合物が好ましい。ただし、式6において R^f およびQは前記と同じ意味を示し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1〜4のアルキル基を示す。



含フッ素アミン化合物(D)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。 $C_8F_{17}(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、 $C_{10}F_{21}(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、 $C_7F_{15}CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ 、 $C_9F_{19}CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ 、 $C_{10}F_{21}(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、 $C_{11}F_{23}CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ 等。

【0039】含フッ素アミン化合物(D)は、2種以上の混合物からなってもよい。含フッ素アミン化合物(D)としては、 $C_8F_{17}(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、 $C_7F_{15}CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ が特に好ましい。

【0040】乳化重合の際に使用される乳化剤としては、界面活性剤(C)以外に、通常乳化剤として使用される炭化水素系の界面活性剤(E)を併用することが好ましい。

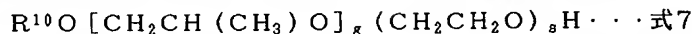
【0041】界面活性剤(E)としては、ノニオン界面活性剤が好ましい。界面活性剤(E)としては、ノニオン界面活性剤のみからなってもよく、ノニオン界面活性剤とともに、ノニオン界面活性剤以外の界面活性剤からなってもよい。ノニオン界面活性剤以外の界面活性剤としては、カチオン界面活性剤または両性界面活性剤が好ましい。界面活性剤(E)としては、ノニオン界面活性剤を60〜100質量%含む界面活性剤が好ましい。界面活性剤(E)は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0042】界面活性剤(E)におけるノニオン界面活性剤としては、下記界面活性剤(e^1)〜(e^6)から選択される1種以上のノニオン界面活性剤が好ましい。

【0043】界面活性剤(e^1)とは、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルまたはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン界面活性剤である。

【0044】界面活性剤(e^1)におけるアルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数4〜26であるのが好ましく、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基または2級アルカポリエニル基が好ましい。アルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘキサデシル基、ペヘニル基(ドコシル基)またはオレイル基(9-オクタデセニル基)等が挙げられる。

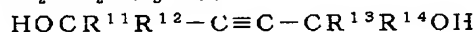
【0045】界面活性剤(e¹)としては、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルまたはポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルが好ましい。界面活性剤(e¹)におけるポリオキシアルキレン部分は、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合には、それらの連なり方はブロックであることが好ましい。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基が2



式7中のR¹⁰は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。gは0~10の整数が好ましく、sは10~30の整数が好ましい。gが21以上またはsが4以下であると、水に難溶性となり、水系媒体中に均一に溶解しないため、浸透性向上効果が低下するおそれがある。また、sが51以上では親水性が高くなり、撓水性を低下させるおそれがある。

【0047】化合物7の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、下式においてsおよびgは上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【0048】C₁₈H₃₇O[CH₂CH(CH₃)O]_g(CH₂CH₂O)_sH、C₁₈H₃₅O[CH₂CH(CH₃)O]_g(CH₂CH₂O)_sH、C₁₆H₃₃O[CH₂CH(CH₃)O]_g(CH₂CH₂O)_sH、C₁₂H₂₅O[CH₂CH(CH₃)O]_g(CH₂CH₂O)_sH、CH(C₈H₁₇)(C₆H₁₃)O[CH₂CH(CH₃)O]_g(CH₂CH₂O)_sH、C₁₀H₂₁O[CH₂CH(CH₃)O]_g(CH₂CH₂O)_sH等。



【0053】ただし、式8~式11中のA¹、A²およびA³は、それぞれ独立に、アルキレン基を示し、mおよびnはそれぞれ0以上の整数を示し、m+nは1以上の整数である。kは1以上の整数を示す。m、nまたはkがそれぞれ2以上である場合には、A¹、A²およびA³は、それぞれ1種のアルキレン基のみからなってもよく、2種以上のアルキレン基からなってもよい。

【0054】R¹¹~R²⁰は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基としては炭素数1~12のアルキル基が好ましく、特に炭素数6~12のアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基またはイソブチル基などが好ましく挙げられる。

個以上連なった部分からなるのが好ましい。

【0046】界面活性剤(e¹)としては、下式7で表される化合物が好ましい。ただし下式7中のR¹⁰は炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のアルケニル基を示し、gは0~20の整数を示し、sは5~50の整数を示す。また、gとsとが2以上である場合は、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【0049】界面活性剤(e²)とは、分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン界面活性剤である。

【0050】界面活性剤(e²)としては、分子中に1個の炭素-炭素三重結合および1個または2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン界面活性剤が好ましい。また、部分構造としてポリオキシアルキレン部分を有していてもよい。ポリオキシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダム状に連なった部分またはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがブロック状に連なった部分、が挙げられる。

【0051】界面活性剤(e²)の具体例としては、下式8、下式9、下式10または下式11で表される化合物が好ましい。

【0052】

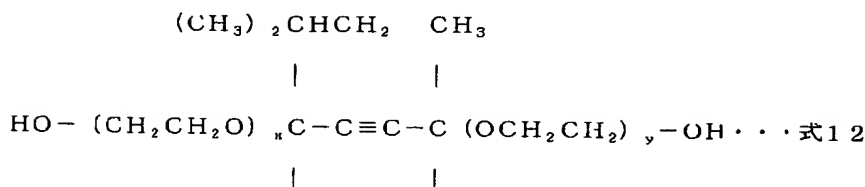
【化1】

【0055】また、オキシアルキレン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分またはオキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。界面活性剤(e²)におけるオキシアルキレン部分の個数は、1~50が好ましい。

【0056】さらに界面活性剤(e²)としては、下式12で表されるノニオン界面活性剤も好ましい。ただし、式12中のxおよびyはそれぞれ0以上の整数を示す。化合物12は1種のみで使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

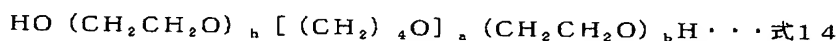
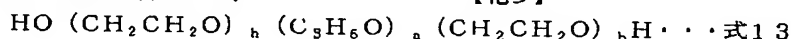
【0057】

【化2】



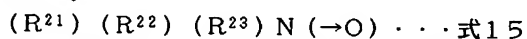
【0058】化合物12としては、 x と y との和の平均が10である化合物、 x が0でありかつ y が0である化合物または x と y との和の平均が1.3である化合物が好ましい。

【0059】界面活性剤(e^3)とは、オキシエチレン部分が2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレン部分が2個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン界面活性剤である。界面活性剤(e^3)における炭素数3以上のオキシアルキレン部分としては、オキシテトラメチレン部分および／またはオキシプロピレン部分が好ましい。



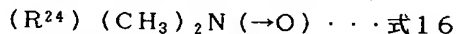
【0062】界面活性剤(e^3)としては、下記化合物が好ましく挙げられる。 $\text{HO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15} \text{H}$ 、 $\text{HO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8 (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8 \text{H}$ 、 $\text{HO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{17} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45} \text{H}$ 、 $\text{HO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{34} [(\text{CH}_2)_4\text{O}]_{28} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{34} \text{H}$ 。

【0063】界面活性剤(e^4)とは、分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン界面活性剤であり、下式15で表される化合物からなるノニオン界面活性剤が好ましい。

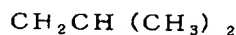


式15中の R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ独立に1価炭化水素基を示す。分子中にアミノオキシド部分($\text{N} \rightarrow \text{O}$)を有する界面活性剤は、カチオン界面活性剤に分類されることもあるが、本明細書においては、ノニオン界面活性剤として扱う。化合物15は、2種以上を併用してもよい。

【0064】界面活性剤(e^4)としては、特に下式16で表されるノニオン界面活性剤が、共重合体の分散安定性を向上させることから好ましい。



式16中の R^{24} は、炭素数6～22のアルキル基、炭素数6～22のアルケニル基、アルキル基(炭素数6～22)が結合したフェニル基またはアルケニル基(炭素数6～22)が結合したフェニル基を示し、炭素数8～22のアルキル基または炭素数8～22のアルケニル基が好ましい。



【0060】界面活性剤(e^3)としては、下式13または下式14で表される化合物からなるノニオン界面活性剤が好ましい。なお式13、式14中の h 、 b は0～200の整数、 a は2～100の整数を示し、 h または b が0である場合には a は2以上の整数である。また、式13中の $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ 部分は、 $-\text{CH} (\text{CH}_3) \text{CH}_2-$ であっても、 $-\text{CH}_2\text{CH} (\text{CH}_3)-$ であっても、 $-\text{CH} (\text{CH}_3) \text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2\text{CH} (\text{CH}_3)-$ とが混在していてもよい。また、下式中のポリオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結している。

【0061】

【化3】

【0065】化合物16としては、 $\text{H} (\text{CH}_2)_{12} (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} (\rightarrow \text{O})$ 、 $\text{H} (\text{CH}_2)_{14} (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} (\rightarrow \text{O})$ 、 $\text{H} (\text{CH}_2)_{16} (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} (\rightarrow \text{O})$ 、 $\text{H} (\text{CH}_2)_{18} (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} (\rightarrow \text{O})$ が挙げられる。

【0066】界面活性剤(e^5)とは、ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルからなるノニオン界面活性剤である。界面活性剤(e^5)における置換フェニル基としては、フェニル基の水素原子が1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基またはスチリル基で置換されたフェニル基が特に好ましい。

【0067】界面活性剤(e^5)としては、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテル、またはポリオキシエチレンモノ[(アルキル)(スチリル)フェニル]エーテルが好ましい。

【0068】ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オクチルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オレイルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(ノニル)

(スチリル)フェニル]エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(オレイル)(スチリル)フェニル]エーテル等が挙げられる。

【0069】界面活性剤(e^6)とは、ポリオール、脂肪酸エステルからなるノニオン界面活性剤である。界面活性剤(e^6)におけるポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと(ポリエチレングリコール以外の)ポリオールとのエーテル等が挙げられる。

【0070】界面活性剤(e^6)としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの1:1(モル比)エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との1:4(モル比)エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オクタデカン酸との1:1(モル比)エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オレイン酸との1:1(モル比)エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1(モル比)エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの1(または2):1(モル比)エステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの1(または2):1(モル比)エステルが挙げられる。

【0071】界面活性剤(E)がカチオン界面活性剤を含む場合には、置換アンモニウム塩からなるカチオン界面活性剤を用いるのが好ましい。置換アンモニウム塩からなるカチオン界面活性剤としては、アンモニウム塩の窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基に置換された化合物からなるカチオン界面活性剤が好ましい。特に下式17で表される化合物からなるカチオン界面活性剤が好ましい。 $[(R^{25})_4N^+ \cdot X^-]$ 式17式17中の4つの R^{25} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~22のアルキル基、炭素数2~22のアルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基(ただし、4つの R^{25} は同時に水素原子にはならない。)を示し、 X^- は対イオンを示す。

【0072】 R^{25} がアルキル基である場合には、炭素数6~22の長鎖アルキル基が好ましい。 R^{25} が長鎖アルキル基以外のアルキル基である場合には、メチル基またはエチル基が好ましい。 R^{25} がアルケニル基である場合には、炭素数6~22の長鎖アルケニル基が好ましい。また、 R^{25} がポリオキシアルキレン基である場合には、ポリオキシエチレン基が好ましい。 X^- としては、塩素イオン、エチル硫酸イオンまたは酢酸イオンが好ましい。

【0073】化合物17としては、モノ(長鎖アルキル)アミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン酢酸塩、モノ(長鎖アルケニル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン・エチル硫酸塩、モノ

ノ(長鎖アルキル)トリメチルアンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルアミン塩酸塩、ジ(長鎖アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルモノ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド等が好ましく挙げられる。

【0074】さらに、化合物17としては、モノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロリド、ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等も好ましい。

【0075】界面活性剤(E)が、両性界面活性剤を含む場合には、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類または酢酸ベタイン類等からなる両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が好ましく挙げられる。

【0076】界面活性剤(E)の割合は、単量体(A)および単量体(B)の含量に対して1~10質量%が好ましく、特に3~10質量%が好ましい。界面活性剤(E)の量が少なすぎると組成物におけるエマルジョンの安定性が低下するおそれがあり、多すぎると攪水攪油性の湿摩擦耐久性が低下するおそれがある。ただし、原料中の単量体(B)が自己乳化性のある重合性単量体を含む場合には、界面活性剤(E)の量を減らしてもよい。

【0077】本発明における乳化重合反応においては、開始剤を用いてもよい。開始剤としては、陽イオン末端を形成するラジカル開始剤を用いるのが好ましい。

【0078】本発明の水分散型含フッ素共重合体組成物には、水系媒体が含まれる。水系媒体としては、水のみ、または、水および水に溶解可能な溶媒、からなるのが好ましい。

【0079】水系媒体における溶媒としては、水100gに対する溶解度が10g以上であれば特に限定されないが、アセトン、イソプロピルアルコール、飽和多価アルコール、飽和多価アルコールの(モノまたはポリ)アルキルエーテルまたは飽和多価アルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上が好ましい。

【0080】飽和多価アルコールとしては、2~4個の水酸基を有する化合物が好ましく、特にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタンまたはトリメチロールプロパンが好ましい。

【0081】飽和多価アルコールの(モノまたはポリ)

アルキルエーテルとしては、ジオールのモノアルキルエーテルまたはジオールのジアルキルエーテルが好ましく、たとえば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルまたはジプロピレングリコールジメチルエーテルが好ましく、とりわけ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

【0082】飽和多価アルコールとエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドとの反応物としては、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールまたはオキシプロピレン基が5個以上連なったポリプロピレングリコールが好ましい。

【0083】溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールおよびポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上の溶媒が好ましい。

【0084】水系媒体中の溶媒の量は、単量体(A)および単量体(B)の含量に対して2～50質量%が好ましく、特に10～40質量%が好ましい。溶媒の量が少なすぎるとエマルジョンの安定性の改善効果が認められないおそれがあり、溶媒の量が多すぎると洗濯耐久性を低下させるおそれがある。また、水系媒体の量は、単量体(A)および単量体(B)の含量に対して質量で1～5倍の量が好ましい。組成物中の共重合体の割合は、10～40質量%が好ましく、特に15～30質量%が好ましい。

【0085】本発明の組成物には、上記以外の他の成分(たとえば添加剤等)を含んでいてもよい。他の成分としては、他の重合体ブレンド、他の洗水剤、他の洗油

剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤、ステインブロッカー等が好ましく挙げられる。

【0086】本発明の組成物は、目的や用途等に応じて任意の濃度に希釈し、被処理物に適用するのが好ましい。被処理物への適用方法は、被処理物の種類、組成物の調製形態等に応じて、任意の方法が採用される。たとえば、浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、必要ならば適当な架橋剤とともに適用し、キュアリングを行ってもよい。

【0087】本発明の組成物は、ゼータ電位がプラスであり、優れた洗水洗油性を被処理物に付与でき、また被処理物への浸透性にも優れている。

【0088】本発明の組成物を用いて処理される被処理物としては、特に限定されず、繊維、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、窯業製品、プラスチック等が好ましく挙げられ、特に繊維織物が好ましい。

【0089】繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、またはこれらの混合繊維の織物が挙げられる。特に、綿または綿混紡に対して優れた洗油性を付与できる。

【0090】

【実施例】実施例(例1～4)および比較例(例5～6)を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、洗水洗油性の評価は以下の方法を用いて行った。

【0091】[洗水性の評価] JIS-L1092のスプレー試験により行い、表1に示す洗水性ナンバーで表した。

【0092】

【表1】

洗水性ナンバー	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0093】[洗油性の評価] AATCC-TM118-1966により行い、表2に示す洗油性ナンバーで表した。

【0094】

【表2】

撥油性 ナンバー	試験溶液	表面張力 mN/m(25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール65部 /ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1におよばないもの	—

【0095】[参考例1] $F(CF_2)_8(CH_2)_2OS$
 O_3H の合成

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた500mLのガラス製3口フラスコに、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2OH$ の232gを仕込み、70℃に昇温した。そこへ窒素気流下において HSO_3Cl の58.3gをゆっくり滴下し、70℃で5時間反応させた。

【0096】[参考例2] $F(CF_2)_8(CH_2)_2N(CH_3)_2$ および $F(CF_2)_7CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ の合成

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた500mLのガラス製3口フラスコに、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2I$ の100g、ジメチルアミン水溶液(40質量%)の60g、テトラヒドロフランの100mLを仕込み、70℃で7時間反応させて反応生成物を得た。

【0097】ガスクロマトグラフィー分析により、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2I$ の反応率が100%であることを確認した。また得られた反応生成物は、 $F(CF_2)_8CH=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2N(CH_3)_2$ および $F(CF_2)_7CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ であり、それぞれの生成割合は4:2:4であった。

【0098】これを水200gで水洗した後、有機相を蒸留し、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2N(CH_3)_2$ および $F(CF_2)_7CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ の混合物を43g回収した。

【0099】[例1] ペルフルオロアルキルエチルアクリレート [$F(CF_2)_nCH_2CH_2OCOCH=CH_2$ で表されるnが6~16である化合物の混合物であり、nの平均値は9。以下FAと記す。]の167g、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2OSO_3H$ の1.5g、ステアリルアクリレート(以下StAと記す)の46.2g、N-メチロールアクリルアミド(以下NMAAと記す。)の5.1g、ステアリルメルカプタン(以下StSHと

記す。)の0.77g、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテルの17.5g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリドの4.4g、アセトンの110g、イオン交換水の300gを、1Lのガラス製オートクレーブに入れ、50℃にて30分間攪拌した。

【0100】続いて、アゾビス(ジメチレンイソブチラミジン)塩酸塩の0.5gを加えた後、オートクレーブを窒素置換した。攪拌しながら60℃に昇温して15時間重合反応を行い乳白色のエマルションを得た。エマルションの固形分濃度は36.5質量%、平均粒子径は0.07μmであった。得られたエマルションを、固形分濃度が20質量%となるように水で調整してこれを原液とした。

【0101】[例2] 例1において、さらに $F(CF_2)_8(CH_2)_2N(CH_3)_2$ および $F(CF_2)_7CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ の混合物1.0gを加えること以外は、例1と同様にして原液を得た。

【0102】[例3] $F(CF_2)_8(CH_2)_2OSO_3H$ の代わりに $F(CF_2)_7COOH$ を用いること以外は、例1と同様にして原液を得た。

【0103】[例4] FAの155g、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2OSO_3H$ の1.5g、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2N(CH_3)_2$ および $F(CF_2)_7CF=CHCH_2N(CH_3)_2$ の混合物1.0g、StAの40g、NMAAの5g、2-ヒドロキシエチルアクリレートの5g、StSHの0.77g、(ポリオキシエチレン)オレイルエーテルの10.3g、化合物12においてxとyの合計が10である化合物の5.1g、(ポリオキシエチレン)ドデシルエーテルの5.1g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの80g、イオン交換水の380gを、1Lのガラス製オートクレーブに入れ、50℃にて30分間攪拌してエマルションを得た。

【0104】続いて、40~50℃に保ちながらマント

ンゴーリン社製の高圧乳化機を用いて 400 kg/cm^2 で乳化した。乳化後のエマルジョンの平均粒子径は $0.18 \mu\text{m}$ であった。

【0105】つぎに、これを1Lのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス(ジメチレンイソブチラミジン)塩酸塩の0.5gを加えた後、オートクレーブを窒素置換した。そして塩化ビニルの35gを加え、攪拌しながら 60°C に昇温して15時間重合反応を行い、平均分子量が70,000である重合体を含む乳白色のエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分濃度は36質量%、平均粒子径は $0.08 \mu\text{m}$ であった。得られたエマルジョンを、固形分濃度が20質量%となるように水で調整してこれを原液とした。

【0106】[例5] 例1において、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{H}$ の1.5gを用いない以外は、例1と同様にして原液を得た。

【0107】[例6] 例4において、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{H}$ の1.5g、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2$

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ および $\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ の1.0gを用いない以外は、例4と同様にして原液を得た。

【0108】[試験布の作成] 得られた原液の水に対する割合が4質量%となるように、水を加えて調製したものを処理液とした。

【0109】撥水撥油性の評価には、綿ブロードおよびT/C(65/35)ブロード布(ポリエステル65部と綿35部の混紡)を試験布として用いた。処理液に試験布を浸漬して、2本のゴムローラーの間で試験布を絞ってウェットピックアップを80質量%とした。ついで 110°C で90秒間乾燥し、さらに 170°C で60秒間熱処理した試験布を用いて撥水撥油性を評価した。結果を表3にまとめた。なお処理液の表面張力についても合わせて表3に記した。

【0110】

【表3】

例	綿ブロード		T/Cブロード		表面張力 mN/m (25°C)
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	
1	100	5	100	7	35.6
2	100	6	100	7	33.5
3	100	5	100	7	36.2
4	100	6	100	7	32.8
5	100	4	100	5	44.3
6	100	4	100	6	42.5

【0111】

【発明の効果】本発明の水分散型含フッ素共重合体組成物は、乳化安定性に優れ、繊維加工時の繊維への浸透性

に優れ、特に綿および綿混紡に優れた撥油性を付与できる。すなわち、綿または綿混紡についての撥水撥油剤組成物として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 新道 三奈子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J011 KA02 KA03 KA04 KA05 KA15
PA24 PA44 PC02 PC06
4J100 AA02Q AB02Q AB03Q AB04Q
AC03Q AC04Q AE02Q AE09Q
AE18Q AF10Q AG04Q AG10Q
AK32Q AL03R AL04R AL05R
AL08P AL08Q AL09Q AL10Q
AL34Q AL36Q AL66Q AM15Q
AM21Q AM43Q AM47Q AQ06Q
AQ21Q AS02Q AS03Q AS07Q
BA03P BA03Q BA04Q BA08Q
BA14Q BA20P BA31Q BA34P
BA42Q BA59P BA81Q BB01Q
BB12P BB18P BC04Q BC08Q
BC43Q BC54Q BC65Q CA04
CA05 EA07 FA20 JA11 JA20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)